

Query/Command : prt max set %pset%

I / I WPAT - ©Derwent**Accession Nbr :**

1974-63321V [36]

Title :

Water-soluble ammonium polyphosphates prodn. - by two-stage thermal decomposition of urea phosphate

Derwent Classes :

C04

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

DE2308408 A 19740829 DW1974-36 *

Priority Details :

1973DE-2308408 19730221

IPC s :

C01B-025/28

Abstract :

DE2308408 A

Water-sol. ammonium polyphosphates are produced by subjecting urea phosphate to thermal decompsn. in 2 stages at 115-170 degrees C, the first stage being carried out at <130 degrees C and the second state being carried out at a temp. at least 10 degrees higher. The prods. are used to give clear, yellowish brown liq. fertilizers which do not form deposits on standing. The thermal decomposition process uses a relatively low energy input (ca. 100 kcal/kg salt), and the polyphosphate content of the melt can readily be controlled by adjusting temp. and residence time.

Manual Codes :

CPI: C05-B02A C05-C01 C12-N09

Update Basic :

1974-36

20040404 09:40:00

51

Int. Cl.:

C 01 b, 25/28

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 12 i, 25/28

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 308 408

Aktenzeichen: P 23 08 408.4

Anmeldetag: 21. Februar 1973

Offenlegungstag: 29. August 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur thermischen Zersetzung von Harnstoff-Phosphat

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Theobald, Heinz, Dr., 6700 Ludwigshafen

2308408

DT 2308408

Unser Zeichen: O.Z. 29 707 Ki/UB

6700 Ludwigshafen, 14. 2. 1973

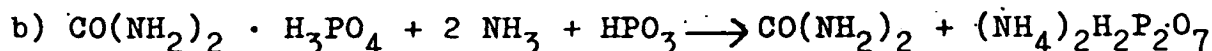
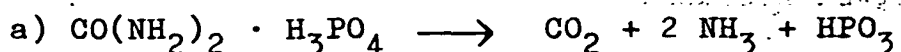
Verfahren zur thermischen Zersetzung von Harnstoff-Phosphat

Die Gewinnung von reinem Ammonpolyphosphat zur Herstellung von Flüssigdüngern, z.B. 19-19-0, wäre technisch sehr erwünscht. Die bisher durch Neutralisieren von Superphosphorsäure (erhalten durch Eindampfen von Nassverfahrens-Phosphorsäure) mit Ammoniak bei Zugabe von Wasser erhaltenen Flüssigdünger sind tief schwarz gefärbt und scheiden beim Stehen Fällungen von $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ aus; diese Fällungen stellen einen Verlust dar und gefährden das Ausbringen des Düngers mit Spritzdüsen durch Verstopfen.

Es ist nun bekannt, daß man technisch genügend reines Harnstoff-Phosphat in erstaunlich einfacher Weise durch Kristallisieren von Harnstoff-Phosphat aus Lösungen von Harnstoff in Nassverfahrens-Phosphorsäure gewinnen kann. 70-90 % des Harnstoffs lassen sich als Salz gewinnen, dessen Gehalt an Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , F , SO_4 , Biuret bei je 0,01 % oder darunter liegt. Die gesamten Verunreinigungen der Phosphorsäure befinden sich in der Mutterlauge, die z.B. in einer Produktion von Harnstoff-Ammonphosphat untergebracht werden kann.

Es ist ferner bekannt, daß man Harnstoff-Phosphat durch Erhitzen in Ammoniumpolyphosphate überführen kann, wobei der Kondensationsgrad der erhaltenen Polyphosphate von der Behandlungstemperatur in der Weise abhängt, daß mit steigender Temperatur auch der Kondensationsgrad ansteigt (DT-OS 1 567 674). Zur Herstellung niedrig kondensierter und wasserlöslicher Ammoniumpolyphosphate erhitzt man das Salz, das bei etwa 113°C schmilzt, auf Temperaturen von etwa 150°C . Die bei diesen Temperaturen stattfindende Umwandlung basiert auf der Zersetzung des Harnstoffs durch Wasser, welches der Phosphorsäure im Harnstoff-Phosphat entzogen wird. Dabei geht die Bildung von Ammonpolyphosphat vor sich, so daß die erhaltenen Schmelzen Gemische

von Harnstoff und Ammonpolyphosphat vorstellen, z.B.



Die Reaktion a) ist endotherm, Reaktion b) exotherm, in Summa verbleibt eine relativ schwach endotherme Reaktion.

Ein solches Verfahren zur Gewinnung von Ammonpolyphosphat, also die Herstellung von reinem Harnstoff-Phosphat mit anschließender thermischer Zersetzung des Salzes, weist folgende Vorteile auf:

1. Man erhält klare, gelb-braun gefärbte Flüssigdünger, die bei der Lagerung keine Fällungen absetzen;
2. Niedrige Zersetzungstemperatur ($150-160^\circ$), relativ geringer Wärmeaufwand (ca. 100 kcal/kg Salz), leichtes Einregeln des Polyphosphat-Gehaltes der Schmelze durch Temperatur und Verweilzeit.

Die thermische Zersetzung des Salzes weist aber gewisse Schwierigkeiten auf. Das Salz schmilzt beim Erhitzen auf etwa 113° ; bei dieser Temperatur findet bereits leichte Zersetzung und schwaches Schäumen statt. Bei weiterem Erhitzen setzt stärkere Zersetzung und lebhaftes Schäumen ein und schließlich steigt die Temperatur, auch nach Entfernung der Wärmequelle, rasch auf etwa 175° an. Bedingt durch diese lebhafte Zersetzung verläuft die Umwandlung in nicht kontrollierbarer Weise, das Endprodukt enthält unerwünschte hochpolymere Formen von Ammoniumpolyphosphat.

In der DT-OS 2 100 413 ist ein Verfahren zur Zersetzung von Harnstoff-Phosphaten beschrieben, bei dem die für die Umwandlung erforderliche Wärme durch das Verfahren selbst geliefert wird. Das Verfahren besteht darin, daß man das Harnstoff-Phosphat wenigstens einer Behandlung mit Ammoniak unterwirft, wobei die bei der Ammonisierung entwickelte Wärme für die Umwand-

lung in Polyphosphat ausgenutzt wird. Dieses Verfahren wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform so durchgeführt, daß das Harnstoff-Phosphat zunächst einer Teilneutralisation unterworfen wird, wobei durch die Neutralisationswärme das teilammonisierte Produkt schon bei etwa 85 bis 90°C schmilzt. Dieses teilammonisierte Produkt wird dann einer weiteren Ammonisierung unterworfen, wobei die Temperaturen bis auf 155°C ansteigen. Bei dieser weiteren Ammonisierung verläuft nebenher noch die Zersetzung des Harnstoff-Phosphates. Wenn auch dieses Verfahren ohne Zufuhr von Wärme durchgeführt werden kann, so hat es doch den Nachteil, daß erhebliche Ammoniakmengen mit den Abgasen der Zersetzung (CO_2) entweichen, so daß diese Gase zwecks Wiedergewinnung ihres Ammoniak-Anteiles einer Nachbehandlung unterzogen werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die thermische Zersetzung von Harnstoff-Phosphat unter Zufuhr von Wärme zwecks Umwandlung in wasserlösliche Ammoniumpolyphosphate so zu gestalten, daß die oben aufgezeigten Nachteile vermieden werden.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man die Zersetzung in zwei Stufen bei Temperaturen von 115 bis 170°C durchführt, wobei man in der ersten Stufe Temperaturen von unterhalb 130°C einhält und in der zweiten Stufe Temperaturen einhält, die mindestens um 10°C über den in der ersten Stufe eingehaltenen Temperaturen liegen.

Das Verfahren wird bevorzugt so durchgeführt, daß man in der ersten Stufe Temperaturen von 120 bis 125°C und in der zweiten Stufe Temperaturen von 140 bis 160°C einhält. Man geht z.B. so vor, daß man in einen mit Heizschlangen und Rührer versehenen ersten Behälter kontinuierlich das Harnstoff-Phosphat einträgt und schmilzt; es entsteht eine dünnflüssige, nur wenig schaumige, pumpfähige Maische. Diese Maische wird in zweiter Stufe in einen Wärmeaustauscher gepumpt, wo die Hauptzersetzung stattfindet. Soll das Umwandlungsprodukt zu Flüssigdünger aufgearbeitet werden, so wird die stark schaumige Schmelze dann sofort

in einen mit Wasser gefüllten Behälter eingeleitet und dort gelöst. Die entweichende Kohlensäure enthält nur wenig Ammoniak, welches im Flüssigdünger absorbiert wird.

Man erhält bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Produkte, deren Polyphosphat-Anteil leicht durch geringe Variation von Temperatur und Verweilzeit der Schmelze im Wärmeaustauscher auf gewünschte Werte (z.B. 70-80 %) eingestellt werden kann. Der Wärmebedarf der Zersetzung insgesamt beträgt etwa 100 kcal/kg Salz. Es kann auch zentrifugenfeuchtes Salz mit bis zu 3 % Wasser eingesetzt werden, wobei die Zersetzungstemperatur zwecks Erzielung gleicher Ergebnisse um etwa bis zu 10°C gegenüber den Temperaturen, die bei der Zersetzung des trockenen Salzes angewandt werden, erhöht werden muß.

Beispiel

In einen mit Heizschlange und Rührer versehenen Behälter von 2 l Inhalt werden kontinuierlich 8 kg/h trockenes Harnstoff-Phosphat eingetragen und dabei die Temperatur auf 118-120° gehalten. Die dünnflüssige Maische wird am Boden des Behälters abgenommen und mit Hilfe einer Schlauchpumpe durch die Rohre eines Wärmeaustauschers gepumpt, das Rohrvolumen beträgt 470 ml. Die stark schaumige Maische verläßt den Wärmeaustauscher mit 153-155° und wird in Wasser aufgefangen. Die Wärme wird beiden Apparaturen durch Umpumpen von Heizöl mit 170° zugeführt. Das eingesetzte Harnstoff-Phosphat ist durch Auskristallisieren aus mit Harnstoff versetzter Nassverfahrens-Phosphorsäure gewonnen worden. Die erhaltene Schmelze hat folgende Gehalte:

50,6 Gew. % P_2O_5 gesamt

11,2 Gew. % NH_2 -N

8,65 Gew. % NH_3 -N

75 % des P_2O_5 liegen als Polyphosphat vor.

Zur Herstellung eines Flüssigdüngers werden 1000 g Schmelze in 796 g Wasser g löst, 320 g Ammonnitrat und 472 g Flüssig-N-

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Ammoniumpolyphosphaten durch thermische Zersetzung von Harnstoff-Phosphat unter Wärmezufuhr, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zersetzung in zwei Stufen bei Temperaturen von 115 bis 170°C durchführt, wobei man in der ersten Stufe Temperaturen von unterhalb 130°C einhält und in der zweiten Stufe Temperaturen einhält, die mindestens um 10°C über den in der ersten Stufe eingehaltenen Temperaturen liegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Stufe Temperaturen von 120 bis 125°C und in der zweiten Stufe Temperaturen von 140 bis 160°C einhält.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die in der zweiten Stufe erhaltene Schmelze in Wasser einführt und löst.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

W.